

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-193118

(43)Date of publication of application : 30.07.1996

(51)Int.Cl. C08G 18/48
C08G 18/66
C08G 18/76
// (C08G 18/48
C08G101:00)

(21)Application number : 07-021114

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD
MITSUBISHI MOTORS CORP

(22)Date of filing : 13.01.1995

(72)Inventor : RIYUSHI HIROTO
OKADA KAZUO
TSUCHIYA KOICHI

(54) RIGID POLYURETHANE FOAM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a rigid polyurethane foam which has high strength and a high effective compression ratio and which, even when thin, has high impact- absorbing or impact-damping properties by using water as a foaming agent.

CONSTITUTION: An alcohol ingredient comprising 55-95wt.% (exclusive of 55) polyoxyalkylene polyol having an average functionality of 2.5-6 and a hydroxyl value of 400-600mgKOH/g and a monohydric alcohol having a hydroxyl value of 400-1,800mgKOH/g is reacted with an aromatic polyisocyanate using water as a foaming agent in an amount of 2.5-5.5 pts.wt. per 100 pts.wt. the alcohol ingredient to obtain a rigid polyurethane foam. The alcohol ingredient may further contain a polyoxyalkylene polyol having an average functionality of 2-3.5 and a hydroxyl value of 25-60mgKOH/g and/or a polyol which is an alkylene oxide adduct of an organic polyamine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-193118

(43)公開日 平成8年(1996)7月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/48	NEA			
18/66	NET			
18/76	NFH			
// (C 0 8 G 18/48				
101:00)				

審査請求 未請求 請求項の数19 F D (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平7-21114

(22)出願日 平成7年(1995)1月13日

(71)出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(71)出願人 000006286

三菱自動車工業株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(72)発明者 漁士 弘人

大阪府豊能郡豊能町新光風台4丁目14番8号

(72)発明者 岡田 一雄

大阪府豊中市上新田4丁目8番A-302号

(74)代理人 弁理士 飯田 充生 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 発泡剤としての水を用い、強度および有効圧縮率が高く、厚みが小さくても衝撃吸収性又は緩衝性の高い硬質ポリウレタンフォームを製造する。

【構成】 (a1) 平均官能基数2.5~6及び水酸基価400~600mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオールおよび(a2)水酸基価400~1800mg KOH/gのモノアルコールを含み、前記ポリオール(a1)の含有量が55重量%を越え95重量%以下である(A)アルコール成分と、(B)芳香族ポリイソシアネートとを、前記アルコール成分(A)100重量部に対して、発泡剤としての水(C)2.5~5.5重量部を用いて反応させ、硬質ポリウレタンフォームを得る。アルコール成分(A)は、さらに(a3)平均官能基数2~3.5、水酸基価25~60mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオール、および(a4)有機多価アミン化合物にアルキレンオキサイドが付加したポリオールのうち少なくともいづれか一方の成分を含んでもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a1) 平均官能基数2.5～6および水酸基価400～600mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオールおよび(a2)水酸基価400～1800mg KOH/gのモノアルコールを含み、前記ポリオール(a1)の含有量が55重量%を越え95重量%以下である(A)アルコール成分と、(B)芳香族ポリイソシアネートとを、前記アルコール成分(A)100重量部に対して、発泡剤としての水(C)2.5～5.5重量部を用いて反応させる硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項2】 ポリオキシアルキレンポリオール(a1)が、多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物である請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項3】 ポリオキシアルキレンポリオール(a1)が、平均官能基数2.5～6及び水酸基価400～550mg KOH/gのポリオキシプロピレンポリオールである請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項4】 モノアルコール(a2)が、炭素数1～10の脂肪族アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物である請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】 アルコール成分(A)が、ポリオキシアルキレンポリオール(a1)60～95重量%及びモノアルコール(a2)5～40重量%で構成されている請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項6】 アルコール成分(A)の平均水酸基価が350～750mg KOH/gである請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項7】 芳香族ポリイソシアネート(B)が、少なくともポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを含む請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項8】 芳香族ポリイソシアネート(B)が、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートとトリレンジイソシアネート成分とを含む請求項7記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項9】 イソシアネート指数70～150で反応させる請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項10】 アルコール成分(A)が、さらに(a3)平均官能基数2～3.5、水酸基価25～60mg KOH/gおよびポリオキシエチレン単位の含有量5重量%以下のポリオキシアルキレンポリオール、および(a4)有機多価アミン化合物にアルキレンオキサイドが付加したポリアミン系ポリオキシアルキレンポリオールのうち少なくともいずれか一方の成分を含む請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項11】 ポリオキシアルキレンポリオール(a3)が、多価アルコールのプロピレンオキサイド付加物である請求項10記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項12】 ポリオキシアルキレンポリオール(a3)の全水酸基のうち末端第一級水酸基の割合が15%以下である請求項10記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項13】 ポリアミン系ポリオキシアルキレンポリオール(a4)が、平均官能基数3～5及び水酸基価150～800mg KOH/gを有する請求項10記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項14】 ポリアミン系ポリオキシアルキレンポリオール(a4)が、(ポリ)アルキレンポリアミン、アルカノールアミン及び芳香族多価アミンから選ばれた少なくとも一種の有機多価アミン化合物とアルキレンオキサイドとの付加物である請求項10記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項15】 アルコール成分(A)が、ポリオキシアルキレンポリオール(a1)60～95重量%と、モノアルコール(a2)5～30重量%と、ポリオキシアルキレンポリオール(a3)及びポリアミン系ポリオキシアルキレンポリオール(a4)のうち少なくともいずれか一方の成分0～40重量%とで構成されている請求項14記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項16】 アルコール成分(A)の平均水酸基価が350～750mg KOH/gである請求項10記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項17】 (a)平均官能基数2.5～6および水酸基価400～600mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオール及び(b)水酸基価400～1800mg KOH/gのモノアルコールを含み、前記ポリオール(a)の含有量が55重量%を越え95重量%以下である(A)アルコール成分と、(B)芳香族ポリイソシアネートとを、(C)発泡剤としての水の存在下で反応させることにより得られる独立気泡率50～90%の硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項18】 さらに、(c)平均官能基数2～3.5、水酸基価25～60mg KOH/gおよびポリオキシエチレン単位の含有量5重量%以下のポリオキシアルキレンポリオールおよび(d)有機多価アミン化合物にアルキレンオキサイドが付加したポリアミン系ポリオキシアルキレンポリオールのうち少なくとも一方の成分を含む(A)アルコール成分と、(B)芳香族ポリイソシアネートとを、(C)発泡剤としての水の存在下で反応させることにより得られる請求項17記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項19】 平均セル径が0.1～1.0mmである請求項17記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、衝撃吸収材、構造材などとして好適な硬質ポリウレタンフォームおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】硬質ポリウレタンフォームは、高い成形性を有するため、断熱材、構造材、衝撃吸収材などとして広く利用されている。前記硬質ポリウレタンフォームは、通常、例えば、トリクロロフルオロメタンなどのハロゲン化炭化水素や二酸化炭素などのガスが封入された独立気泡を有している。また、前記ガスが低い熱伝導率を有するため、独立気泡の硬質ポリウレタンフォームは高い断熱性を有し、断熱材として広く用いられている。

【0003】一方、衝撃吸収材や構造材に用いる硬質ポリウレタンフォームには、特に高い断熱性を必要としないものの、安価で取り扱い性が容易なハロゲン化炭化水素（例えば、トリクロロフルオロメタンなど）が発泡剤として使用されている。しかし、近年、オゾン層保護の観点から、トリクロロフルオロメタン（R-11、CFC-11）などのハロゲン化炭化水素（以下、単にフロンと言う場合がある）の使用が制限されている。特に、衝撃吸収材や構造材などのように本質的にハロゲン化炭化水素を必要としない発泡体の用途には、環境保護や経済的観点からも、フロンの使用を極力差し控えることが要請されている。すなわち、衝撃吸収材用の硬質ポリウレタンフォームとして独立気泡を有するフォームを用いることも可能であるが、前記のように独立気泡内にガスを含んでいるため、成形時に型に作用する圧力（発泡圧）が高く、強度の大きな成形治具を必要とするだけでなく、成形フォームの寸法精度が低下し易い。このように、衝撃吸収材としての硬質ポリウレタンフォームのように、断熱性を必要としない場合には、フロンを用いた独立気泡を有するフォームとする必要がない。

【0004】さらに、近年、自動車の安全対策の一つとして、衝突時の衝撃を吸収するため衝撃吸収材が使用されつつある。この衝撃吸収材は、例えば、特公昭54-4027号公報や特公昭52-34678号公報などに記載されているように、気泡径が大きく、連続気泡のポリウレタンフォームである。

【0005】このような衝撃吸収用の連続気泡硬質ポリウレタンフォームにも、高い断熱性は要求されないもので、発泡剤としてフロンを使用しないことが望まれる。しかし、発泡剤としてフロンを用いなければ、衝撃吸収材用はもとより、一般に、連続気泡硬質ポリウレタンフォームを製造することが困難である。

【0006】連続気泡を有する硬質ポリウレタンフォームに関し、EP-A-0622388には、特定のポリオール混合物またはポリオール/モノアルコール混合物と、ポリイソシアネートとを、発泡剤としての水の存在下で反応させ、連続気泡を有し、衝撃吸収材料として適

した硬質ポリウレタンを製造する方法が開示されている。この方法では、前記ポリオール混合物として、①平均官能基数2~3.5および水酸基価25~60mg KOH/gの第1のポリオキシアルキレンポリオール5~55重量%と、②平均官能基数3~5および水酸基価150~800mg KOH/gを有し、ポリアミンとアルキレンオキサイドの付加物で構成された第2のポリオキシアルキレンポリオール20~80重量%と、③平均官能基数2~6および水酸基価200~900mg KOH/gの第3のポリオキシアルキレンポリオール0~60重量%との混合物が使用されている。また、ポリオール/モノアルコール混合物として、前記①第1のポリオキシアルキレンポリオール5~55重量%と、②第2のポリオキシアルキレンポリオール20~80重量%と、③第3のポリオキシアルキレンポリオール0~55重量%と、④水酸基価400~1800mg KOH/gのモノアルコールとの混合物が使用されている。

【0007】しかし、この方法で得られた硬質ポリウレタンフォームの気泡は、連続気泡である。そのため、セル内部のガスによる補助が望めず、フォーム（発泡体）の密度の低下に伴って、強度が大きく低下する。そして、連続気泡のフォームでは、低密度化と高強度化の要請を両立することが本質的に困難であ

【0008】さらには、一時的又は急激に作用する衝撃を吸収して緩和する衝撃吸収材には、種々の特性が要求される。中でも、発泡体の有効圧縮率が大いことが重要である。図1は一般的な硬質ポリウレタンフォームを静的に圧縮したときの、圧縮応力と圧縮率との関係を示すグラフである。この図1において、A-B線は圧縮強度（破壊強度）を示し、B点での圧縮率は有効圧縮率に相当する。衝撃吸収材のエネルギー吸収量は、図1の斜線部分によって示されるが、できるだけ大きな空間（例えば、自動車においては大きな移住空間）を形成することが必要な場合には、衝撃吸収材の厚さをできる限り薄くする必要がある。そして、衝撃吸収材の厚みを小さくするためには、圧縮強度のみならず前記有効圧縮率が大いことが要求される。さらに、省エネルギーの観点からは、衝撃吸収材の低密度化による軽量化も望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、強度および有効圧縮率の高い硬質ポリウレタンフォームを提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、独立気泡を有すると共に、厚みが小さくても衝撃吸収性又は緩衝性の高い硬質ポリウレタンフォームを提供することにある。

【0011】本発明のさらに他の目的は、低密度であっても機械的強度が大きく、軽量の硬質ポリウレタンフォームを提供することにある。

【0012】本発明の別の目的は、発泡剤として水を用

い、前記の如き優れた特性を有する硬質ポリウレタンフォームを簡便に製造できる方法を提供することにある。

【0013】本発明のさらに別の目的は、衝撃吸収材、構造材などとして好適な硬質ポリウレタンフォームを安定して製造できる方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、発泡剤としての特定量の水の存在下、特定のヒドロキシ化合物を組み合わせる芳香族ポリイソシアネートと反応させると、独立気泡を有していると共に、圧縮強度および有効圧縮率の大きな硬質フォームが得られることを見だし、本発明を完成した。

【0015】すなわち、本発明の方法では、(a1) 平均官能基数2.5～6および水酸基価400～600mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオールおよび(a2) 水酸基価400～1800mg KOH/gのモノアルコールを含み、前記ポリオール(a1)の含有量が55重量%を越え95重量%以下である(A) アルコール成分と、(B) 芳香族ポリイソシアネートとを、前記アルコール成分(A) 100重量部に対して、発泡剤としての水(C) 2.5～5.5重量部を用いて反応させることにより、硬質ポリウレタンフォームを製造する。

【0016】前記ポリオキシアルキレンポリオール(a1)は、多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物である場合が多く、モノアルコール(a2)は、炭素数1～10の脂肪族アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物である場合が多い。アルコール成分(A)における各成分の割合は、例えば、ポリオキシアルキレンポリオール(a1) 55～95重量%及びモノアルコール(a2) 5～45重量%程度である。また、アルコール成分(A)の平均水酸基価は、350～600mg KOH/g程度である場合が多い。

【0017】前記アルコール成分(A)は、さらに(a3) 平均官能基数2～3.5、水酸基価25～60mg KOH/gおよびポリオキシエチレン単位の含有量5重量%以下のポリオキシアルキレンポリオール、および(a4) 有機多価アミン化合物にアルキレンオキサイドが付加したポリアミン系ポリオキシアルキレンポリオールのうち少なくともいずれか一方の成分を含んでもよい。前記ポリオキシアルキレンポリオール(a3)には、多価アルコールのプロピレンオキサイド付加物が含まれ、ポリアミン系ポリオキシアルキレンポリオール(a4)には、平均官能基数3～5及び水酸基価150～800mg KOH/gを有するポリオールが使用できる。

【0018】前記芳香族ポリイソシアネート(B)には、種々のポリイソシアネートが使用でき、ポリイソシアネートは一種又は二種以上使用できる。ポリイソシアネートは、少なくともポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを含む場合が多く、例えば、ポリメチレン

ポリフェニルポリイソシアネートとトリレンジイソシアネート成分とで構成してもよい。

【0019】アルコール成分(A)と芳香族ポリイソシアネート(B)との反応は、前記水(C)の存在下、イソシアネート指数70～150で行う場合が多い。

【0020】このような方法で得られた本発明の硬質ポリウレタンフォームは、独立気泡率50～90%程度を有している。また、平均セル径は、例えば、0.1～1.0mm程度である。

【0021】なお、本明細書において、「イソシアネート指数」とは、実際の反応に用いられる芳香族ポリイソシアネートの量をA1、ポリオール、モノアルコール及び水などの活性水素原子を有する化合物との反応において、化合物の活性水素原子との反応に必要なとされるポリイソシアネートの理論量をA0とすると、式(A1/A0)×100で定義される。

【0022】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0023】前記アルコール成分(A)は、ポリオキシアルキレンポリオール(a1)およびモノアルコール(a2)を少なくとも含んでいる。これらの成分の内容は次の通りである。

【0024】ポリオキシアルキレンポリオール(a1) ポリオキシアルキレンポリオール(a1)は、平均官能基数2.5～6(好ましくは2.8～6、さらに好ましくは3～6程度)および水酸基価400～600mg KOH/g(好ましくは400～550mg KOH/g、さらに好ましくは425～525mg KOH/g程度)を有している。ポリオキシアルキレンポリオール(a1)の水酸基価が400mg KOH/g未満であると、得られるフォームのセル径が小さくなり、有効圧縮率が低下し易く、600mg KOH/gを越えると、独立気泡率が高くなり過ぎる傾向がある。

【0025】このポリオキシアルキレンポリオール(a1)は、非アミンを開始剤とするポリオキシアルキレンポリオールであるのが好ましい。このようなポリオール(A)は、多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物で構成できる。

【0026】多価アルコールとしては、2以上のヒドロキシル基を有する種々の化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどのジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジグリセリン、メチルグルコシド、ソルビトール、ショ糖などの多糖類などの3以上のヒドロキシル基を有する化合物が例示できる。これらの多価アルコールは、単独で又は2種以上混合して使用できる。好ましい多価アルコールには、オキシエチレン単位を含まな

い多価アルコール、特に1分子中に3以上のヒドロキシル基を有する化合物、中でも3～6のヒドロキシル基を有する化合物(例えば、グリセリン、ソルビトール、ショ糖など)が含まれる。

【0027】アルキレンオキサイドには、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどの炭素数2～4程度のアルキレンオキサイドが含まれる。これらのアルキレンオキサイドも単独で又は二種以上混合して使用できる。好ましいアルキレンオキサイドには、プロピレンオキサイドが含まれる。

【0028】前記多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物で構成されたポリオール(a1)のうち、衝撃吸収を高めるためには、ポリオール(a1)として、プロピレンオキサイドが付加したポリオキシプロピレンポリオールが好ましい。また、フォーム生成時のスコーチを抑制するためには、ポリオール(a1)として、グリセリンやソルビトールなどのように1分子中に3以上のヒドロキシル基を有する多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、特にポリオキシプロピレンポリオールが好ましい。

【0029】モノアルコール(a2)

モノアルコール(a2)は水酸基価400～1800mg KOH/g(好ましくは500～1500mg KOH/g、さらに好ましくは550～1200mg KOH/g程度)を有する限り種々のモノヒドロキシ化合物が使用できる。モノアルコール(b)の水酸基価が400mg KOH/g未満である場合には、可塑化により有効圧縮率が低下しやすくなり、水酸基価1800mg KOH/gを超えるモノアルコールの入手は困難である。

【0030】前記モノアルコール(a2)としては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコールなどの炭素数1～10程度の脂肪族アルコール類；グリコールのモノエーテル(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの炭素数2～6程度のグリコールのモノC1-4アルキルエーテル、モノアリールエーテル、モノアラルキルエーテルなど)；炭素数1～10の脂肪族アルコール類、例えば、2-エチルヘキシルアルコールのアルキレンオキサイド付加物(例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加物など)などが挙げられる。これらのモノアルコールは一種または二種以上混合して使用できる。

【0031】好ましいモノアルコール(a2)には、炭素数1～10(好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは1～4程度)の脂肪族アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物、炭素数2～6(好ましくは2～4)

程度のグリコールのモノエーテル類が好ましい。グリコールのモノエーテルとしては、例えば、セロソルブ類

(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルなどのエチレングリコールモノアリールエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテルなどのモノアラルキルエーテルなど)、これらのセロソルブ類に対応するグリコールのモノアルキルエーテル、モノアリールエーテル、モノアラルキルエーテル(例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなど)などが挙げられる。これらのモノエーテル類はモノアルキルエーテルである場合が多く、アルキル基の炭素数は1～4(好ましくは1～3)程度であるのが好ましい。このようなモノアルキルエーテル類には、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどが含まれる。

【0032】アルコール成分(A)を前記ポリオキシアルキレンポリオール(a1)とモノアルコール(a2)とで構成する場合、両者の割合は、各アルコール成分の種類に応じて広い範囲で選択できるが、前記ポリオキシアルキレンポリオール(a1)の含有量は55～95重量%

(55重量%を越え95重量%以下)であり、モノアルコール(a2)の含有量は5～45重量%(5重量%以上45重量%未満)である。好ましいアルコール成分

(A)において、ポリオキシアルキレンポリオール(a1)とモノアルコール(a2)との割合は、例えば、前者/後者=60～95/5～40重量%、好ましくは65～90/10～35重量%、さらに好ましくは70～85/15～30重量%程度である。アルコール成分(A)中のモノアルコール(a2)の含有量は、10～30重量%、特に10～25重量%程度である場合が多い。

【0033】前記アルコール成分(A)は、前記成分(a1)(a2)に加えて、さらに他のヒドロキシ化合物を含んでいてもよい。このようにヒドロキシ化合物には、例えば、前記第1のポリオキシアルキレンポリオールよりも水酸基価が小さな第2のポリオキシアルキレンポリオール(a3)、およびポリアミン系ポリオキシアルキレンポリオール(a4)が含まれる。前記アルコール成分(A)は、これらのポリオール(a3)(a4)のうち少なくともいずれか一方の成分を含んでいてもよく、双方の成分を含んでいてもよい。ポリオキシアルキレンポリオール(a3)はセルの開口などに寄与し、ポリアミン系ポリオキシアルキレンポリオール(a4)は気泡径の均一化などに寄与する。これらのポリオール成分の内容は次の通りである。

【0034】ポリオキシアルキレンポリオール(a3)

このポリオール (a3) は、平均官能基数 2~3.5 (好ましくは 2.5~3.5、さらに好ましくは 2.7~3.3)、水酸基価 25~60mg KOH/g (好ましくは 28~60mg KOH/g、さらに好ましくは 30~60mg KOH/g 程度) を有するとともに、ポリオキシエチレン単位の含有量は 5 重量%以下 (好ましくは 0~5 重量%、さらに好ましくは 0~3 重量%程度) である。ポリオール (c) の水酸基価が 60mg KOH/g を越えたり、ポリオキシエチレン含有量が 5 重量%を越えるとセルの開口が抑制され、水酸基価が 25mg KOH/g 未満であるとオキシエチレン単位の導入が困難である。

【0035】また、ポリオキシアルキレンポリオール (a3) の全水酸基のうち末端第一級水酸基の割合は 15%以下である。末端第一級水酸基の割合が 15%を越えると、セルの開口が抑制され、独立気泡率が高くなり過ぎる傾向を示す。

【0036】このようなポリオール (a3) は、平均官能基数 2~3.5 の多価アルコールに、水酸基価を 25~60mg KOH/g にコントロールしながら、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加又は付加重合させることにより得ることができる。

【0037】前記官能基数 2~3.5 の多価アルコールは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどのジオール (2 官能性多価アルコール)、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの 3 官能性多価アルコールを単独で用いたり、又は適当な割合で混合することにより調製できる。また、1 分子中に 4 以上のヒドロキシル基を有する多価アルコール (例えば、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジグリセリン、メチルグルコシド、ソルビトール、ショ糖などの多糖類など) と前記 2 官能性多価アルコール及び/又は 3 官能性多価アルコールとを、平均官能基数が 3.5 以下となるような適当な割合で混合することによっても調製できる。

【0038】前記多価アルコールに付加するアルキレンオキサイドには、前記と同様に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどの炭素数 2~4 程度のアルキレンオキサイドが含まれる。好ましいポリオキシアルキレンポリオール (a3) は、前記多価アルコールのプロピレンオキサイド付加物で構成できる。

【0039】多価アルコールにアルキレンオキサイドが付加したポリオキシアルキレンポリオール (a3) は、単独で又は二種以上混合することにより、前記平均官能基数をコントロールできる。

【0040】前記アルコール成分 (A) 全体に対するポリオール (a3) の割合は、例えば、0~20 重量%、好

ましくは 1~15 重量%、さらに好ましくは 3~10 重量%程度である。ポリオール (a3) の量が 20 重量%を越えると連続気泡の硬質ポリウレタンフォームとなり、低密度化と高強度化とを両立するのが困難である。

【0041】

ポリアミン系ポリオキシアルキレンポリオール (a4)

このポリアミン系ポリオール (a4) は、平均官能基数 3~5 (好ましくは 3.2~4.7、さらに好ましくは 3.3~4.5 程度) 及び水酸基価 150~800mg KOH/g (好ましくは 200~700mg KOH/g、さらに好ましくは 300~600mg KOH/g 程度) を有する。

【0042】ポリアミン系ポリオール (a4) において、第一級水酸基の割合は、全水酸基価のうち 15%以下である。

【0043】ポリアミン系ポリオール (a4) は窒素原子を含む有機多価アミン化合物を開始剤として、これにアルキレンオキサイドを付加又は付加重合させ、水酸基価を前記範囲に調整することにより得ることができる。

【0044】前記多価アミン化合物には、分子内に、アミノ基に由来する少なくとも 2 つの活性水素原子と水酸基に由来する少なくとも 1 つの活性水素原子とを有する化合物、アミノ基に由来する少なくとも 3 つの活性水素原子を有する化合物が含まれる。具体的には、有機多価アミン化合物には、例えば、(ポリ)アルキレンポリアミン、アルカノールアミン及び芳香族ポリアミンから選ばれた少なくとも一種のポリアミン化合物が含まれる。

【0045】このような化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジプロピレンジアミンなどの (ポリ)アルキレンポリアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、イソブタノールアミンなどのアルカノールアミン；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス (4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ビス

(アミノメチル)シクロヘキサンなどの脂環族ポリアミン；フェニレンジアミン、メタキシリレンジアミン、トリレンジアミン類 (2,4-/2,6-トリレンジアミンや 2,3-/3,4-トリレンジアミンなど)、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジメチルジフェニルメタン、ジアミノジエチルジフェニルメタンなどのジアミノジフェニルメタン類、ポリメチレンポリフェニルポリアミン類などの芳香族ポリアミン；アミノエチルピペラジン、ジアミノピリジンなどの脂環式アミン類が挙げられる。これらの有機多価アミン化合物は一種又は二種以上混合して使用できる。これらの有機多価アミン化合物のうち、エチレンジアミンなどの (ポリ)アルキレンポリアミン、トリレンジアミン類などの芳香族ポリアミン

が好ましい。

【0046】ポリオール (a4) はフォームのセル径を細かくする上で有用である。アルコール成分 (A) に対するポリオール (a4) の含有量は、例えば、0～20重量%、好ましくは1～18重量% (例えば、3～17重量%)、さらに好ましくは5～17重量%程度である。ポリオール (a4) の含有量が20重量%を越えると、セル径が細くなり、有効圧縮率が低下し易い。

【0047】アルコール成分 (A) が、ポリオール (a3) 及び/又はポリアミン系ポリオール (a4) を含む場合、各成分の割合は、発泡体の強度及び有効圧縮率を損なわない範囲、例えば、下記の範囲から適当に選択できる。

【0048】ポリオール (a1) : 60～95重量%、好ましくは62～93重量%、さらに好ましくは65～90重量%程度

モノアルコール (a2) : 5～30重量%、好ましくは7～25重量%、さらに好ましくは10～20重量%程度
ポリオール (a3) 及びアミン系ポリオール (a4) のうち少なくともいずれか一方の成分 : 0～40重量%、好ましくは5～35重量%、さらに好ましくは10～30重量%程度。

【0049】好ましいアルコール成分 (A) は、ポリオキシアルキレンポリオール (a1) 60～95重量% (好ましくは62～93重量%、さらに好ましくは65～90重量%程度)、モノアルコール (a2) 5～30重量% (好ましくは7～25重量%、さらに好ましくは10～20重量%程度)、ポリオキシアキレンポリオール (a3) 0～20重量% (好ましくは1～15重量%、さらに好ましくは3～10重量%程度) とで構成されている。

【0050】特に衝撃吸収材として好適な硬質ポリウレタンフォームを得るためには、アルコール成分 (A) はポリアミン系ポリオール (a4) を含むのが好ましい。このようなアルコール成分 (A) には次のような組成が含まれる。

【0051】ポリオール (a1) : 60～95重量%、好ましくは62～93重量%、さらに好ましくは65～93重量%程度

モノアルコール (a2) : 5～30重量%、好ましくは7～25重量%、さらに好ましくは10～20重量%程度
ポリオール (a3) : 0～20重量%、好ましくは1～15重量%、さらに好ましくは3～10重量%程度

アミン系ポリオール (a4) : 0～20重量%、好ましくは3～20重量%、さらに好ましくは5～17重量%程度。

【0052】複数の成分で構成されたアルコール成分 (A) の平均水酸基価は、発泡体の強度及び有効圧縮率などの特性を損なわない範囲で、前記複数の成分の種類及び割合により調整できる。アルコール成分 (A) の平均水酸基価は、例えば、350～750mg KOH/

g、好ましくは400～700mg KOH/g、さらに好ましくは450～680程度である。アルコール成分 (A) の平均水酸基価が750mg KOH/gを越えると、独立気泡率が高くなり過ぎ、350mg KOH/g未満であると、フォームの密度を高めても、衝撃吸収材に要求される強度を充足できない。

【0053】なお、前記アルコール成分 (A) は、必要に応じて、アルキレンオキサイドが付加していない前記多価アルコール、ポリエステルポリオールなどの他のポリオール成分を含んでいてもよい。

【0054】前記アルコール成分 (A) との反応によりポリウレタンを形成するための芳香族ポリイソシアネート (B) は、芳香族であり、かつ硬質ポリウレタンフォームを形成できる限り、特に制限されない。ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどが例示される。これらの芳香族ポリイソシアネートは、一種又は二種以上使用できる。

【0055】これらのポリイソシアネートのうち、反応性や経済性などの点から、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びこれらの誘導体、トリレンジイソシアネート (TDI)、クルードトリレンジイソシアネート及びこれらの誘導体などが繁用される。なお、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートは、例えば、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合反応により生成する縮合アミンをホスゲン化することにより得ることができ、重合度の異なる混合物であってもよい。前記誘導体には、上記ポリイソシアネートとポリオール類との反応により得られるプレポリマー類、変性ポリイソシアネート (例えば、2量体、3量体などの多量体、カルボジイミド体、ビュレット変性ポリイソシアネート、アロハネート変性体、ウレア変性体などの変成物) などが含まれる。

【0056】特に、前記芳香族ポリイソシアネートのうち、クルードMDI、C-MDI、ポリメリックMDIとも称されるポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートが好ましい。さらに、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートは、25℃における粘度が200ミリパスカル・秒 (センチポイズ) 以下であるのが好ましい。このようなポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートは、例えば、商品名「ルブラネートM-20S」(25℃における粘度180ミリパスカル・秒 (センチポイズ))、「ルブラネートM-12S」(25℃における粘度120ミリパスカル・秒 (センチポイズ)) として武田バーデッシュウレタン工業 (株) から入手でき、商品名「ミリオネートMR-200」として日本ポリウレタン (株) から、商品名「スミジュール44V-

20」,「スミジュール44V-10」として住友バイウレタン(株)から、商品名「バビー135」として三菱化成ダウ(株)から入手できる。

【0057】芳香族ポリイソシアネート(B)は、少なくとも前記ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを含むのが好ましく、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート単独で構成してもよいが、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートと他の芳香族ポリイソシアネート(特に剛性が発現するポリイソシアネート)とを併用するのが好ましい。特に、衝撃吸収材としてのフォームを得るためには、前記ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートと共に、トリレンジイソシアネート成分(例えば、トリレンジイソシアネートやその誘導体、クルードトリレンジイソシアネートやその誘導体など)を併用するのが好ましい。なお、誘導体には、前記と同様に、プレポリマー類、変性ポリイソシアネート

(例えば、ビュレット反応生成物、カルボジイミドによる変成物など)、2量体、3量体などの多量体などが含まれる。前記ポリイソシアネートやその誘導体の併用により、得られるフォームの剛性が大きくなり、有効圧縮率を一層大きくできる。前記トリレンジイソシアネートは、例えば、商品名「タケネート-80」として武田薬品工業(株)から入手でき、クルードトリレンジイソシアネートは、例えば、商品名「タケネート-4040C」として武田薬品工業(株)から入手できる。

【0058】なお、芳香族ポリイソシアネート(B)は、必要に応じて、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ポリイソシアネートなどの他のポリイソシアネートを含んでいてもよい。

【0059】本発明の方法では、前記アルコール成分(A)と芳香族ポリイソシアネート(B)とを、発泡剤としての水の存在下で反応させることにより、硬質ポリウレタンフォームを製造する。その際、前記アルコール成分(A)100重量部に対して、発泡剤としての水(C)2.5~5.5重量部、好ましくは3~5重量部、さらに好ましくは3.5~4.5重量部程度を用いて反応させることが肝要である。水の使用量が少ないと、硬質ポリウレタンフォームを得ることが困難であると共に、フォームの密度を小さくすることが困難であり、水の使用量が多過ぎる場合には、低密度のフォームとなり易く、寸法安定性が低下し易い。

【0060】なお、前記の反応において、発泡剤として水だけを使用するのが好ましいが、必要であれば、ハロゲン化炭化水素やペンタンなどの低沸点液体を水と共に発泡剤として使用してもよい。

【0061】水が共存する反応系での前記アルコール成分(A)と芳香族ポリイソシアネート(B)との反応は、適当なイソシアネート指数、例えば、イソシアネート指数70~150、好ましくは80~140、さらに

好ましくは90~130程度で行うのが好ましい。

【0062】前記反応系には、種々の添加剤、例えば、整泡剤、触媒、難燃性、酸化防止剤、減粘剤、着色剤などの添加剤を添加してもよい。前記整泡剤としては、通常、軟膏スラブ、ホットモールド用や硬質フォーム用に利用される有機ポリシロキサン共重合体が好ましく用いられる。このような整泡剤には、例えば、ゴールド・シュミット社製の「B-8404」,「B-8017」,日本ユニカー(株)製の「L-5410」,「L-5420」,「SZ-1127」,「L-582」,東レダウコーニング(株)製の「SH-190」,「SH-192」,「SH-193」,信越化学(株)製の「F-345」,「F-341」,「F-242T」などが挙げられる。整泡剤の使用量は、例えば、アルコール成分(A)100重量部に対して、0.01~3重量部、好ましくは0.05~1重量部程度である。

【0063】本発明によれば、興味深いことに、比較的活性の強いスラブフォーム用整泡剤(例えば、B-8017)を用いる場合には、極めて微細なセルを有するフォームを形成でき、SH-193、F-345と活性を低下させるに従って、セルの粗いフォームを形成できる。従って、本発明によれば、用いる整泡剤の活性を選択したり、活性の異なる整泡剤を混合して使用することにより、セルの寸法を調整できる。なお、セル径の大きなフォームは、例えば、衝撃吸収材として有用である。整泡剤の活性は、例えば、有機ポリシロキサンにおけるケイ素含有量、エチレンオキサイド含有量、表面張力などの因子により調整できる。

【0064】前記触媒としては、慣用の触媒成分、例えば、アミン系触媒、スズ系触媒、鉛系触媒などが使用できる。これらの触媒のうち、アミン系触媒、特に第3級アミン系触媒を用いる場合が多い。第3級アミン系触媒としては、例えば、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサレンジアミン(TMHD A,「カオライザーNo.1」(花王(株)製)、「トヨキャットMR」(東ソー(株)製))、ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA,「カオライザーNo.3」(花王(株)製))、「ダブコ33LV」(エアー・プロダクツ社製))、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル(「トヨキャットET」(東ソー(株)製))などを挙げることができる。これらは、単独で又は混合して使用できる。

【0065】特に、TMHD Aとビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルとの混合触媒は本発明において好ましく用いられる。TMHD Aとビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルとの割合は、広い範囲で選択でき、例えば、前者/後者=10/90~95/5(重量部)、好ましくは30/70~90/10(重量部)、さらに好ましくは50/50~90/10(重量部)程度である。

【0066】前記難燃剤としては、慣用の成分、例えば、トリスクロロプロピルホスフェート（TCPP）などのホスフェート類などが使用でき、減粘剤としては、アルコール成分（A）のプレミックスなどに際して、例えば、プロピレンカーボネートなどを使用できる。

【0067】本発明の方法によれば、発泡剤として実質的に水のみを用いて、所定の組成を有するアルコール成分（A）と芳香族ポリイソシアネート（B）とを反応させることにより、衝撃吸収材や構造材として好適な硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。なお、ポリアミン系ポリオール（a4）をアルコール成分（A）の一部として添加することにより、フォームのセル径を均一化でき、衝撃吸収材としての特性を改善できる。

【0068】前記の反応により得られる硬質ポリウレタンフォームは、独立気泡を有すると共に、圧縮強度及び有効圧縮率が高い。また、厚みが小さくても、衝撃吸収性及び緩衝性が高い。前記硬質ポリウレタンフォームの独立気泡率は、50～90%、好ましくは55～90%、さらに好ましくは60～90%程度である。独立気泡率が50%未満であると発泡体の強度が低下し、90%を越えると寸法安定性が低下し易い。なお、連続気泡率（%）は、100－独立気泡率（%）で表すことができる。

【0069】さらに、前記硬質ポリウレタンフォームの気泡の平均セル径は、例えば、0.1～10mm、好ましくは0.2～5mm、さらに好ましくは0.5～3mm程度である。平均セル径が0.5mm未満であると、フォームの有効圧縮率が低下し、10mmを越えると、セル径の不均一化が生じたり、フォーム生成時に崩壊が生じ易く、フォームを安定に製造できない場合がある。

【0070】硬質ポリウレタンフォームの密度は、広い範囲で選択でき、自由発泡によるフォームの密度は、例えば、30～60kg/m³、好ましくは30～57kg/m³、さらに好ましくは32～55kg/m³程度である。フォームの密度が30kg/m³未満であると強度が低下し易く、60kg/m³を越える場合には軽量化が困難である。なお、硬質ポリウレタンフォームの発泡倍率は、例えば、1.5～30倍、好ましくは2～20倍、さらに好ましくは3～10倍程度である。

【0071】さらに、硬質ポリウレタンフォームは、密度が小さくても強度が大きく、例えば、圧縮強度2kg/cm²以上（好ましくは2～6kg/cm²、さらに好ましくは2.3～5kg/cm²程度）である場合が多い。また、硬質ポリウレタンフォームは、高い有効圧縮率、例えば、65%以上（好ましくは70～90%、さらに好ましくは75～90%程度）の有効圧縮率を有している。そのため、構造材のうち衝撃吸収材として有効に利用できる。

【0072】本発明の硬質ポリウレタンフォームは、前記のように衝撃吸収材、緩衝材などとして有用である

が、サンドイッチ構造を有する構造物や建築構造物などの構造材の他、独立気泡を有するので断熱材としても有用である。さらに、連続気泡も有するため、吸音材などとしても利用できる。

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、前記複数のヒドロキシ化合物で構成された特定のアルコール成分を用い、発泡剤としてハロゲン化炭化水素を用いることなく、実質的に水だけを用いるという簡便な方法で、強度および有効圧縮率の高い硬質ポリウレタンフォームを製造できる。また、アルコール成分（A）の組成を調整することにより、独立気泡を有し、厚みが小さくても衝撃吸収性又は緩衝性の高い硬質ポリウレタンフォームを安定して製造できる。さらに、硬質ポリウレタンフォームは、低密度であっても機械的強度が大きく、軽量である。そのため、硬質ポリウレタンフォームは、衝撃吸収材、構造材などとして好適である。

【0074】

【実施例】以下に、比較例と実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0075】比較例及び実施例で使用した材料とその略号は次の通りである。なお、水酸基価の表示に際しては、単位（mg KOH/g）を省略している。

【0076】（A）アルコール成分

ポリオール（a1）

ポリオール①：ソルビトールにプロピレンオキシドを付加させたポリオキシアルキレンポリオール（水酸基価500）

ポリオール②：ショ糖及びグリセリンの混合物（平均官能基数5.3）にプロピレンオキシドを付加させたポリオキシアルキレンポリオール（水酸基価460）

ポリオール③：ソルビトールにプロピレンオキシドを付加させたポリオキシアルキレンポリオール（水酸基価300）

モノアルコール（a2）

モノアルコール①：エチレングリコールモノエチルエーテル（EE、水酸基価623）

モノアルコール②：イソプロピルアルコール（水酸基価935）

ポリオール（a3）

ポリオール①：グリセリンにプロピレンオキシドを付加させたポリオキシアルキレンポリオール（水酸基価56）

アミン系ポリオール（a4）

ポリオール①：2,4/2,6-トリレンジアミン（80/20の混合物、TDA）及びトリエタノールアミンの混合物（平均官能基数3.6）にプロピレンオキシドを付加させたポリオキシアルキレンポリオール（水酸基価450）

ポリオール②：エチレンジアミンにプロピレンオキサイドを付加させたポリオキシアリキレンポリオール（水酸基価510）

（B）芳香族ポリイソシアネート

44V-10：ポリメリレンポリフェニルポリイソシアネート（住友バイエルウレタン（株）製、商品名「スミジュール44V-10」、25℃における粘度120ミリパスカル・秒（センチポイズ））

4040C：クールドリレンジイソシアネート（武田薬品工業（株）製、商品名「タケネート4040C」）

SH-193：シリコーン系整泡剤（東レダウコーニング（株）製、商品名「SH-193」）

添加剤

B-8404：シリコーン系整泡剤（ゴールド・シュミット社製、商品名「B-8404」）

TCPP：トリスクロロプロピルホスフェート

TE-30：テトラメチルヘキサンジアミン（TMHDA）／ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル＝70／30（重量比）の混合触媒。

【0077】CT：反応液の混合開始後、反応混合物がクリーム状に立ち上がり始める迄の時間（秒）

GT：反応液の混合開始後、増粘が生じゲル強度が発現する迄の時間（秒）さらに、得られたフォームの特性は、次のようにして測定した。

【0078】圧縮強度：フォームの立ち上がり方向の圧縮時の強度を測定した。特に、指示がない場合には、10%圧縮時の強度を示す。衝撃吸収剤としての用途の圧縮強度は図1における圧縮曲線のA-Bのレベル値で示すが、数値的には、上記10%圧縮強度と大きな差はない。

【0079】実施例1～8および比較例1～7

表1に示す量の3倍量（g）のアルコール成分（A）、整泡剤、水及び触媒を混合し、予備混合物（プレミックス）をポリエチレン製ビーカー（容積2リットル）内に調製した。このプレミックスは、透明かつ均一であった。

【0080】前記プレミックスを温度25℃に調整し、予め25℃に調製した表1に記載の3倍量の芳香族ポリイソシアネート（B）を上記ビーカーに秤量した後、直ちにホモディスパーを用いて回転数300～500rpmで5秒攪拌し、混合物を調整すると共に、得られた混合物を、離型紙を折り込んだ木製箱（25cm角）に注入することにより、自由発泡フォームを得た。フォームの反応性と、得られたフォームの密度、独立気泡率、圧縮強度、有効圧縮率、寸法安定性及び平均セル径を表1～表3に示す。

【0081】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
アルコール成分 (A)						
ポリオール (a1)						
① (水酸基価500)	80		80	80		52
② (水酸基価460)		65				
③ (水酸基価300)						
モノアルコール (a2)						
① (水酸基価623)	15	15		15	15	15
② (水酸基価935)			15			
ポリオール (a3)						
(水酸基価56)	5	5	5	5	5	33
ポリオール (a4)						
① (水酸基価450)		15				
② (水酸基価510)					80	
平均水酸基価	496	463	644	588	508	393
ポリイソシアネート (B)						
①44V-10	194	189	202	121	200	168
②4040C				53		
水	3.8	4.0	3.5	4.0	4.0	4.0
SH-193			0.3	0.2	0.05	0.05
B-8404	0.15					
TCPP	15	15	15	15	15	15
TE-30	0.9		1.0	1.0		1.0
イソシアネート指数	110	110	110	110	110	110
反応性 CT (秒)	15	18	20	20	10	20
GT (秒)	71	90	80	82	52	85
密度 (kg/cm ³)	41.9	38.8	42.5	38.0	29.5	39.0
独立気泡率 (%)	75	80	62	70	95	0
圧縮強度 (kg/cm ²)	2.7	2.6	2.2	2.8	-	0.98
有効圧縮率 (%)	85	75	85	87	-	65
寸法安定性	良好	良好	良好	良好	収縮	良好
平均セル径 (mm)	1.0	0.5	1.5	2.0	0.5	1.0

【0082】

【表2】

表 2

	比較例 3	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5
アルコール成分 (A)					
ポリオール (a1)					
① (水酸基価 500)		90	65	48	95
② (水酸基価 460)					
③ (水酸基価 300)	80				
モノアルコール (a2)					
① (水酸基価 623)	15	5	30	35	
② (水酸基価 935)					
ポリオール (a3)					
(水酸基価 56)	5	5	5	5	5
ポリオール (a4)					
① (水酸基価 450)				12	
② (水酸基価 510)					
平均水酸基価	336	576	613	613	569
ポリイソシアネート (B)					
① 44V-10	132	194	202	202	193
② 4040C					
水	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
SH-193	0.05	0.1	0.1	0.05	0.1
B-8404					
TCPP	15	15	15	15	15
TE-30	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イソシアネート指数	110	110	110	110	110
反応性 CT (秒)	19	16	20	22	15
GT (秒)	85	72	85	80	70
密度 (kg/cm ³)	38.5	37.8	39.5	36.0	36.2
独立気泡率 (%)	95	86	75	—	87
圧縮強度 (kg/cm ²)	—	2.6	2.5	—	2.6
有効圧縮率 (%)	—	75	80	—	55
寸法安定性	収縮	良好	良好	収縮	良好
平均セル径 (mm)	0.7	1.0	1.2	1.0	1.0

【0083】

【表3】

表 3

	実施例7	実施例8	比較例6	比較例7
アルコール成分 (A)				
ポリオール (a1)				
① (水酸基価500)	80	80	80	80
② (水酸基価460)				
③ (水酸基価300)				
モノアルコール (a2)				
① (水酸基価623)	15	15	15	15
② (水酸基価935)				
ポリオール (a3)				
(水酸基価56)	5	5	5	5
ポリオール (a4)				
① (水酸基価450)				
② (水酸基価510)				
平均水酸基価	496	496	496	496
ポリイソシアネート (B)				
① 44V-10	173	214	164	263
② 4040C				
水	2.5	5.5	2.0	8.0
SH-193	0.15	0.1	0.15	0.25
B-8404				
TCPP	15	15	15	15
TE-30	1.0	1.0	1.0	1.0
イソシアネート指数	110	110	110	110
反応性 CT (秒)	18	14	20	13
GT (秒)	80	70	85	67
密度 (kg/cm ³)	55.4	32.0	67.2	25.0
独立気泡率 (%)	86	74	86	52
圧縮強度 (kg/cm ²)	4.8	2.0	6.6	0.7
有効圧縮率 (%)	70	85	50	70
寸法安定性	良好	良好	良好	収縮
平均セル径 (mm)	1.0	1.3	0.5	1.0

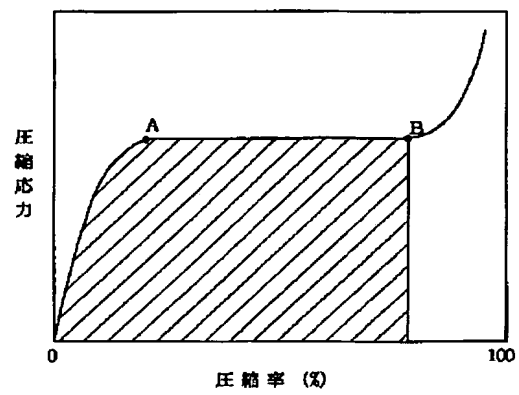
表1～表3から明らかなように、実施例1～8で得られたフォームは、いずれも圧縮強度2kg/cm²以上、独立気泡率70～90%、有効圧縮率70～90%を示し、硬質ポリウレタンフォームとして優れた特性を有している。また、安定して発泡させることができると共に、収縮がなく寸法安定性が高い。なお、比較例1及び3で得られたフォームは独立気泡を有しているものの、収縮が生じ寸法安定性が著しく低下し、比較例2で得られたフォームは連続気泡を有しており、その圧縮強度が低い。比較例4では弾性が低下すると共に、寸法安定性が著しく低下し、比較例5では高い有効圧縮率を得るこ

とができない。さらに、水の量が少ない比較例6では独立気泡率の低い硬質ポリウレタンフォームを得ることができるものの、実用上衝撃吸収材に要求される有効圧縮率が低く、水の量が多い比較例7では、独立気泡率の低い硬質ポリウレタンフォームを得ることができるものの、密度、圧縮強度が低いため、寸法安定性が低下し、衝撃吸収材や構造材としての実用的特性を充足するのが困難である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は圧縮応力と圧縮率との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 土屋 浩一
東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.